

Process for wet chemical removal of contaminants from semiconductor crystal surfaces

Patent Number: EP0702399
 Publication date: 1996-03-20
 Inventor(s): LECHNER ALFRED DR PROF (DE); MUELLER ERICH DR DIPL-PHYS (DE); RIEGER WALTER DR DIPL-CHEM (DE)
 Applicant(s): SIEMENS AG (DE)
 Requested Patent: ☐ EP0702399
 Application Number: EP19950114393 19950913
 Priority Number(s): DE19944432738 19940914
 IPC Classification: H01L21/306
 EC Classification: H01L21/306N4
 Equivalents: ☐ DE4432738, ☐ JP8111407
 Cited Documents: EP0496605; DE4209865; EP0259985; DE3822350; DE2154234; JP56150818

Abstract

Decontamination of semiconductor crystal surfaces comprises using highly pure deionised water, to which metal chelating agent (I) is added in the ppm concn. range, as wet chemical cleaning medium.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 702 399 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.03.1996 Patentblatt 1996/12

(51) Int. Cl.⁶: **H01L 21/306**

(21) Anmeldenummer: 95114393.2

(22) Anmeldetag: 13.09.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT

(30) Priorität: 14.09.1994 DE 4432738

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
D-80333 München (DE)

(72) Erfinder:

- Lechner, Alfred, Dr., Prof.
D-93138 Lappersdorf (DE)
- Müller, Erich, Dr. Dipl.-Phys.
D-93161 Sinzing (DE)
- Rieger, Walter, Dr., Dipl.-Chem.
D-93138 Lappersdorf (DE)

(54) **Verfahren zum nasschemischen Entfernen von Kontaminationen auf Halbleiterkristalloberflächen**

(57) Als Reinigungsmedium wird nur noch hochreines deionisiertes Wasser verwendet, dem handelsübliche Metallkomplexbildner, beispielsweise Ethylendiamintetraacetat (EDTA), im ppm-Konzentrationsbereich zugesetzt sind. Die bisherige Bereitstellung höchstreiner und deshalb aufwendiger Chemikalien-Mischungen entfällt.

EP 0 702 399 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Kontaminationen auf Halbleiterkristalloberflächen.

Bei der Herstellung von hochintegrierten elektronischen Schaltungen müssen den einzelnen Technologieverfahren (Diffusion, Abscheidung, Ätzen, usw.) Reinigungsprozesse vor- bzw. nachgeschaltet werden, um beispielsweise qualitativ hochwertige Isolationschichten zu erhalten. Auf der Oberfläche des normalerweise aus Silizium bestehenden Substrats können sich insbesondere aus verschiedenen Quellen stammende Verunreinigungen durch Schwermetalle und/oder Alkalimetalle anlagern. Weiter ist mit der Anlagerung von Partikelverunreinigungen und von organischen Kontaminationen zu rechnen.

Es ist bekannt, organische, metallische und partikuläre Kontaminationen mit Mischungen von höchstreinen Chemikalien von den Halbleiteroberflächen abzulösen. Dabei werden die Halbleiterscheiben entweder in geeignete chemische Bäder eingetaucht, häufig unter Ultraschalleinwirkung, oder die Reinigungsflüssigkeit wird in einem sogenannten Cleaner auf die Scheiben gesprüht. Zum Abtrag von metallischen Kontaminationen werden bisher Salz- bzw. Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid-Mischungen eingesetzt, während zur Entfernung von Partikeln und organischen Resten Ammoniak/Wasserstoffperoxid- oder Cholin/Wasserstoffperoxid-Mischungen üblich sind. Damit dabei die Reinigungswirkung sichergestellt ist, werden an die Chemikalien vor ihrem Einsatz höchste Reinheitsanforderungen gestellt, die ihrerseits nur durch aufwendige und kostenträchtige Reinigungsverfahren gewährleistet werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs angegebenen Art zu schaffen, das bei mindestens gleichbleibender Qualität weniger aufwendig als die bekannten Verfahren ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als naßchemisches Reinigungsmedium hochreines deionisiertes Wasser verwendet wird, dem Metallkomplexbildner im ppm-Konzentrationsbereich zugesetzt werden.

Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen. Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden anhand des folgenden Ausführungsbeispiels noch näher erläutert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, daß metallische Kontaminationen als Komplexverbindungen effektiv von der Scheibenoberfläche abgelöst werden. Zur Unterstützung und Erweiterung des Reinigungsprozesses hinsichtlich partikulärer Verunreinigungen kann eine zusätzliche Ultraschalleinwirkung und/oder der Zusatz von oberflächenspannungsreduzierenden Substanzen, beispielsweise sind übliche Tenside geeignet, zum Reinigungsmedium vorgesehen werden. Ebenso kann die Reinigungswirkung durch Temperaturvariation im Bereich von etwa 0-110°C optimiert werden. Weiterhin können durch zusätzliche Ozonzudosierung

organische Verbindungen, die durch Ozon verbrannt werden, beseitigt werden.

Der entscheidende Vorteil der Erfindung ergibt sich daraus, daß als mengenmäßig relevantes Reinigungsmedium nur noch hochreines (üblich ist 18,2 MOhm) deionisiertes Wasser verwendet wird, das ohne großen Aufwand herstellbar ist. Da deionisiertes Wasser bedeutend höhere Reinheitsgrade erreicht als höchstreine Chemikalien, liegt sogar eine Verbesserung der Reinigungswirkung im Rahmen der Erfindung. Da der Anteil der Metallkomplexbildner - und auch der der oberflächenspannungsreduzierenden Substanzen bzw. der des Ozons - nur im ppm-Konzentrationsbereich liegt, ist deren Verunreinigungsgrad im wesentlichen unbeachtlich, so daß normal im Handel erhältliche Substanzen verwendet werden können. Bei der Auswahl des bei einem pH von etwa 7 wasserlöslichen Metallkomplexbildners ist lediglich zu beachten, daß dieser eine hinreichend große Komplexbildnungskapazität für Metalle während des gesamten Reinigungsprozesses aufweist, um beispielsweise eine Hydroxidausfällung auf Halbleiteroberflächen zu vermeiden. Abgelöste Komplexe und/oder überschüssige Komplexbildner dürfen ferner nicht auf Halbleiteroberflächen adsorbieren. Als geeigneter Komplexbildner hat sich beispielsweise Ethylen-diamintetraacetat (EDTA) herausgestellt, das in einer Konzentration von etwa 0,7 ppm in der wässrigen Lösung verwendet wird. Möglich ist auch die Verwendung komplexbildender Phosphorsäuren, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung DEQUEST (als Warenzeichen eingetragen) im Handel erhältlich sind. Das zur Entfernung organischer Kontaminationen empfehlenswerte Ozon kann über konventionelle Ozongeneratoren eingebracht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bringt vielfältige Vorteile mit sich. Eine erhebliche Kostenreduzierung bei gegenüber gängigen Verfahren mindestens gleichbleibender Reinigungsgqualität ergibt sich insbesondere durch die offensichtliche Minimierung des Chemikalienverbrauchs und durch den Entfall von zentralen Chemikalienversorgungssystemen, da der Komplexbildner dem hochreinen Wasser einfach mittels eines Dosimats zudosiert werden kann. Da auf Säuren, Laugen, etc. verzichtet wird, resultiert ein einfacher aufgebautes Reinigungsequipment und eine Minimierung der Chemikalienentsorgungskosten. Die bisherigen aufwendigen Qualitätskontrollen bezüglich des Reinheitsgrades der Chemikalien entfallen. Ferner ergibt sich ein erleichtertes Recycling des bisher zum Nachspülen nach dem eigentlichen Reinigungsprozeß eingesetzten deionisierten Wassers. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch umweltverträglicher als das bisher verwendete.

55 Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Kontaminationen auf Halbleiterkristalloberflächen, dadurch gekennzeichnet,

daß als naßchemisches Reinigungsmedium hochreines deionisiertes Wasser verwendet wird, dem Metallkomplexbildner im ppm-Konzentrationsbereich zugesetzt werden.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reinigung unter zusätzlicher Ultraschalleinwirkung erfolgt.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Reinigungsmedium zusätzlich oberflächenspannungsreduzierende Substanzen zugesetzt werden.

15

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reinigung unter zusätzlicher Ozonzudosierung erfolgt.

20

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Metallkomplexbildner Ethylendiamintetraacetat (EDTA) verwendet wird.

25

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Metallkomplexbildner in einer Konzentration von etwa 0,7 ppm in der wässrigen Lösung verwendet wird.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 4393

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 496 605 (WAKO PURE CHEM IND LTD ;PUREX CO LTD (JP)) 29.Juli 1992 * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 9 * * Seite 2, Zeile 29 - Zeile 55 * * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 6 * * Seite 3, Zeile 22 - Zeile 31 * * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 24 * * Seite 4, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 4 * * Seite 5, Zeile 23 - Zeile 27; Ansprüche 1,3; Beispiel 11 *	1	H01L21/306
Y	---	2-6	
Y	DE-A-42 09 865 (WACKER-CHEMITRONIC GESELLSCHAFT FÜR ELEKTRONIK-GRUNDSTOFFE MBH) 30.September 1993 * Seite 2, Zeile 3 - Zeile 14 * * Seite 2, Zeile 26 - Zeile 31 * * Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 22; Ansprüche 1,3-5 *	2,3,5,6	
A	---	1	
Y	EP-A-0 259 985 (ARROWHEAD IND WATER ;MONSANTO CO (US)) 16.März 1988 * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 10 * * Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 12 * * Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 36 * * Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 4, Zeile 25; Abbildung 1 * * Spalte 5, Zeile 51 - Spalte 6, Zeile 4 *	4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) H01L 808B
A	---	1	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006 no. 032 (E-096) ,26.Februar 1982 & JP-A-56 150818 (TOSHIBA CORP) 21.November 1981, * Zusammenfassung *	1	

	-/---		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 21.Dezember 1995	Prüfer KLOPFENSTEIN, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04 CO3)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 95 11 4393

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, MÄRZ 1977, Bd. 19, Nr. 10, ISSN 0018-8689, Seite 3778 BRACK K ET AL 'Rinsing semiconductor bodies without depositing heavy metal cations on their surface' * das ganze Dokument *	1,5,6	
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, OCT. 1977, USA, Bd. 20, Nr. 5, ISSN 0018-8689, Seiten 1746-1747, BEYER K D 'Silicon surface cleaning process' * das ganze Dokument *	1,5,6	
A	DE-A-38 22 350 (SIEMENS AG) 4.Januar 1990 * das ganze Dokument *	1,5	
A	DE-A-21 54 234 (LICENTIA GMBH) 3.Mai 1973 * Seite 2, Absatz 2 - Seite 4; Ansprüche 1,3-5,9 *	1,5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 21.Dezember 1995	Prüfer KLOPFENSTEIN, P
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P04C03)